Ueber

die Wirkung

des

schwefelsauren Kupferoxyds

auf den

thierischen Organismus.

Von

Dr. C. G. Mitscherlich.

(J. Müller's Archiv für Anatomie, Physiologie und wissenschaftliche Medicin. 1837.)

Berlin, 1837.

Gedruckt bei Julius Sittenfeld.

WELLCOME INSTITUTE LIBRARY

Die meisten vorhandenen Beobachtungen und Untersuchungen über die Wirkung der Kupferpräparate betreffen die Verbindung der Kupferoxyds mit der Essigsäure und zwar vorzugsweise den Grünspan, weil Vergiftungen mit dieser Substanz häufig vorkommen.

Das essigsaure Kupferoxyd eignet sich für die Untersuchung des chemischen Verhaltens gegen Eiweiss, Milch, Osmazom u. s. w. nicht, weil wir die Essigsäuse in dieser Verbindung nicht hinreichend genau nachweisen können. Aus diesem Grunde wählte ich zunächst das schwefelsaure Kupferoxyd, um zuerst die Natur der Verbindungen, welche die Kupfersalze mit Eiweiss u. s. w. eingehen, zu untersuchen, indem sowvhl diese Säure als die Basis mit der grösten Genauigkeit in allen Verbindungen nachgewiesen werden können. Auf diese Weise habe ich mehrere Thatsachen über die Verbindungen, welche dies Metallsalz im thierischen Körper eingeht und durch welche es tödtet, aufgefunden und die Mittel zugleich erhalten, durch Versuche an Thieren die physiologische Wirkung desselben klarer als bisher nachzuweisen.

Die übrigen Verbindungen des Kupferoxyds mit anderen Säuren verhalten sich ganz analog und zeigen auch in ihrer Wirkung nur geringe Differenzen.

Die Versuche mit dem schwefelsauren Kupferoxyd sind bisher, wie bei allen Arzneimitteln so angestellt, dafs man die Symptome bei verschiedenen Gaben beobachtete und zwar vom Magen, von Zellhautwunden und von den Venen aus, dafs man bei tödtlichen Gaben die Structurveränderungen in dem Leichnam aufzeichnete und das Metall im Blute aufsuchte. Ich gebe hier das zweite Beispiel einer Untersuchung, durch welche zunächst die Veränderungen welche das Mittel durch die Bestandtheile des thierischen Organismus erleidet, die sich dadurch bildenden Verbindungen, und dann die Veränderungen, welche in den berührten Säften und Organflächen statt finden, nachgewiesen werden. Mach Ermittlung dieser Thatsachen folgen die Versuche an Thieren und die Erscheinungen, welche man hier beobachtet, werden mit den chemischen Untersuchungen zusammengestellt. Die Resultate, welche diese Art der Untersuchung über die Wirkung des essigsauren Bleioxyds gab, wurde durch die folgende Untersuchung bestätigt und erweitert. Mit Zuversicht können wir nach diesen Resultaten hoffen, dass wir durch diese Art der Untersuchung eine sichere Grundlage für die Kenntniss der Wirkung einer grossen Menge von Arzneistoffen erhalten werden.

Die bisherigen Untersuchungen über die Wirkungen des schwefelsauren Kupferoxyds geben folgende Resultate.

Ueber die Wirkung des schwefelsauren Kupferoxyds vom Magen aus sind keine Versuche an Thieren angestellt. Eine grofse Menge von Versuchen an Hunden sind aber über das essigsaure Kupferoxyd von Drouard und Orfila angestellt, deren Resultate ich hier anführe, weil sie als Parallele dienen können. Drouard *) fand bei 12—15 Gran Entzündung des Magens und einen blutigen Inhalt in demselben, eine geringe Entzün-

*) Toxicologie générale per Orfila. Tom. 1. pag. 511.

dung des Dünndarms, im Dünndarm und Dickdarm einige Ecchymosen ohne Entzündung und bei 30 Gran eine bläuliche Färbung des Magens ohne wesentliche Struckturveränderungen in andern Organen. Orfila*) sah bei 12—15 Gr. den Tod eintreten, fand die Magenschleimhaut entzündet und mit einer blauen Masse bedeckt, die Muskeln unmittelbar nach dem Tode ohne Contractilität aber keine andere Structurveränderung. Die Symptome welche dem Tode vorher gingen waren: Erbrechen, Wimmern, ängstliche Respiration, ungleicher Pulsschlag, Unempfindlichkeit, Mattigkeit, Convulsionen, Tod. Drouard beobachtete in einem Falle blutige Stuhlgänge. — Orfila folgert hieraus dafs die Entzündung des Magens und die sympathische Wirkung durch die Nerven vom Magen aus den Tod herbeiführen.

Ueber die Wirkung des schwefelsauren Kupferoxyds von Wunden aus besitzen wir in ihren Resultaten sich widersprechende Versuche von Campbell, Duncan und Orfila. Campbell**) tödtete einen Hund mit 10 Gr., beobachtete blofs grofse Mattigkeit und fand keine andere Structurveränderung als die der Wundfläche, welche die Todesursache sein soll. Duncan***) fand dieselben Thatsachen. Orfila****) dagegen fand dafs 10—30 Gran in 2—3 Tagen den Tod herbeiführen und dafs, abgesehen von der Structurveränderung in der Wunde Entzündung des Magens und bei langsamem Verlaufe Entzündung des Mastdarms folgen. Orfila schliefst daraus, dafs das Gift resorbirt werde. Interessant sind die Versuche von Orfila und Smith über die Wirkung des essigsauren Kupferoxyds von Wunden aus. Sie fanden dafs es nur örtliche Wirkung, Entzündung, aber nicht den Tod erzeuge.

Das schwefelsaure Kupferoxyd ist zu Einspritzungen in die Venen nicht benutzt. Wir besitzen Versuche über die Wirkung

---

*) Toxicologie générale per Orfila. Tom. 1. pag. 513.
**) Ibidem. Tom. 1. pag. 545.
***) Treatise on poisons by Christison pag. 347.
****) Toxicologie générale par Orfila. Tom. 1. pag. 545.

des Grünspans auf diesem Wege von Drouard *) und Orfila **). Ersterer fand, dafs 2 Gr. Erbrechen und Durchfall, Mattigkeit und in $\frac{1}{2}$ Stunde den Tod bewirken und dafs $\frac{1}{2}$ Gr. unter denselben Erscheinungen den Tod am 4ten Tage herbeiführen, sah aber keine Structurveränderung als im ersten Falle dunkles flüssiges Blut. Orfila fand ganz ähnliche Erscheinungen und beobachtete nach dem Tode vollkommenen Mangel der Contractilität in den Muskeln.

Man hat ferner auch Versuche angestellt ob das Kupfer im Blute vorkomme. — Drouard fand es nicht, fand es auch nicht, wenn er es in die Vene eingespritzt hatte. Lebküchner ***) will dagegen Kupfer gefunden haben. Vier Gran Cupri sulphurici ammoniati wurden in die Luftröhre injicirt. Fünf Minuten nach der Einspritzung öffnete Lebküchner die Carotis und die Vena jugularis, und will in dem Serum des arteriellen Blutes das Kupfer durch Schwefelwasserstoff und Hydrothenammoniak, nicht aber in dem Serum des venösen Blutes, gefunden haben.

Die chemischen Untersuchungen und die Versuche an Thieren werde ich in derselben Art wie bei dem essigsauren Bleioxyd zusammenstellen.

1) Verhalten des schwefelsauren Kupferoxyds gegen mehrere Bestandtheile des thierischen Organismus.

2) Verhalten des schwefelsauren Kupferoxyds gegen feste und flüssige Theile des thierischen Organismus.

3) Versuche an Thieren: Kaninchen und Hunden.

4) Untersuchung des Bluts der vergifteten Thiere auf Kupfer.

5) Schlussbemerkungen.

---

*) Toxicologie générale par Orfila. Tom 1. pag. 512.

**) Ibidem pag. 514.

***) Utrum per vivum adhuc memb. anim. et arter. pariet. mat. ponderab. permeare queant pag 13.

I.

Verhalten des schwefelsauren Kupferoxyds gegen mehrere Bestandtheile des thierischen Organismus.

Wir besitzen bereits chemische Untersuchungen über einige Verbinduugen dieser Art. Eiweifs, Blutroth und Milch sind untersucht. F. Rose*) bestimmte den Niederschlag, welchen Eiweifs und schwefelsaures Kupferoxyd hervorbringen als eine Verbindung von Eiweifs mit 1,6—1,69 p.C. Kupferoxyd, und den Niederschlag, welchen Blutroth und schwefelsaures Kupferoxyd bilden, als eine Verbindung von 1,9 p. C. Kupferoxyd mit Blutroth. Die Methode der Untersuchung welche F. Rose anwendete, bestand darin, dafs der Niederschlag möglichst vollständig verkohlt wurde. Der Rückstand ist als Kupferoxyd angenommen und gab in Salpetersäure aufgelöst mit salpetersaurem Baryt keinen Niederschlag vom schwefelsaurem Baryt. Der Niederschlag, welchen Milch und schwefelsaures Kupferoxyd bilden, ist nach Christison**) eine Verbindung von Kupferoxyd und Käsestoff ohne Schwefelsäure, aus welcher Essigsäure das Kupferoxyd auflöst, indem der Käsestoff ungelöst zurückbleibt. Die übrigen Verbindungen sind nicht untersucht.

Schwefelsaures Kupferoxyd und Eiweiss.

Setzt man zu einer Auflösung von Eiweifs einen Tropfen einer verdünnten Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds, so entsteht ein hellblau-grüner Niederschlag, welcher beim Umschütteln der Flüssigkeit wieder verschwindet. Setzt man eine grössere Menge des Kupfersalzes hinzu, so entsteht ein Niederschlag von derselben Farbe, welcher sich beim Umschütteln nicht mehr auflöst, durch Zusatz aber einer kleinen

---

*) Ueber die Verbindungen des Eiweisses mit Metalloxyden in Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie Bd. 28 pag. 127.

**) Treatise on pochons pag. 343.

Menge Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Essigsäure vollständig verschwindet. Setzt man allmählig einen Ueberschufs des Kupfersalzes hinzu so entsteht oft wieder eine vollkommene Auflösung, meistens aber nur theilweise und es wird nach einiger Zeit ein bedeutender Niederschlag wieder ausgeschieden, welcher sich ebenfalls in den genannten Säuren auflöst. Setzt man dagegen zu einer Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds einige Tropfen einer Eiweissauflösung, so wird der zuerst gebildete hellblaugrüne Niederschlag beim Umschütteln wieder aufgelöst.

Diese Niederschläge sind weder in Wasser noch in einer Auflösung des Eiweisses, noch in einer Auflösung des schwefelsauren Kupferoxydes für sich auflöslich. Die obigen Erscheinungen bei der Bildung der Niederschläge müssen also auf einer verschiedenen Zusammensetzung derselben und auf Bildung löslicher und unlöslicher Verbindungen beruhen.

Setzt man soviel Eiweiss zu einer Kupferoxydauflösung, dass letztere reichlich im Ueberschusse vorhanden ist, so erhält man einen hellblaugrünen Niederschlag, welcher beim Trocknen dunkelgrün wird. 0,755 Gr. dieses Niederschlages gaben 0,020 Gr. Schwefelsäure und 0,022 Gr. Kupferoxyd. Der Sauerstoff der Schwefelsäure verhält sich mithin zum Sauerstoff des Kupferoxyds wie 3 : 1 und die Verbindung enthält mithin 5,8 p. C. wasserfreies neutrales schwefelsaures Kupferoxyd. In einer zweiten Untersuchung gaben 2,005 Grammes dieses Niederschlages 0,061 Gr. Schwefelsäure und 0,067 Gr. Kupferoxyd. Dies giebt 6,7 p. C. neutrales schwefelsaures Kupferoxyd. In dem ersten Falle enthielt die Verbindung 2,9 p. C. im zweiten 3,3 p. C. Kupferoxyd.

Setzt man dagegen Eiweiss in Ueberschuss zu der Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds, so erhält man einen Niederschlag von ähnlicher aber hellerer Farbe. 3,24 Grammes dieses getrockneten Niederschlags geben 0,031 Grammes Schwefelsäure und 0,09 Grammes Kupferoxyd. Die Schwefelsäure und das Kupferoxyd sind demnach darin wie in einem basischem Salze enthalten, in welchem der Sauerstoff der

Säure zu dem der Basis sich verhält wie 1 : 1. Der untersuchte Niederschlag enthält mithin 2,8 p. C. Kupferoxyd, und mit der Schwefelsäure 3,73 p. C. basisch schwefelsaures Kupferoxyd.

Dieselbe Verbindung erhält man ebenfalls, wenn man zu einer Auflösung des Eiweisses allmählig nur so viel schwefelsaures Kupferoxyd hinzusetzt, dass ersteres vorwaltet. 1,05 Gr. dieses Niederschlags geben 0,011 Gr. Schwefelsäure und 0,032 Gr. Kupferoxyd, so dass sich der Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Basis verhält wie 1 : 1 und dass der Niederschlag 3,05 p. C. Kupferoxyd oder 4,10 p. C. basisch schwefelsaures Kupferoxyd enthält.

Beide Niederschläge wurden ferner auf einen Gehalt an Salzen, welche im Eiweiss enthalten sind und daher möglicher Weise auch in dieser neuen Verbindung hätten enthalten seyn können, untersucht. Sie enthielten keine Alkalien. Das Verfahren bei dieser Untersuchung wird später angeführt werden.

Beide Niederschläge enthalten also gleiche Mengen des Kupferoxyds, unterscheiden sich aber durch einen ungleichen Gehalt an Schwefelsäure und organischer Substanz. In beiden Verbindungen sind Schwefelsäure und Kupferoxyd in dem Verhältniss vorhanden, in welchem sie auch für sich allein sich verbinden.

Untersucht man nun ferner die Flüssigkeit, aus welcher die letztere basische Verbindung gefällt war, so findet man sie nach der Filtration neutral, vollkommen klar, hellgrün, erhält beim Zusatz von Eiweiss keinen Niederschlag, und es scheiden sich erst nach längerm Stehn einige sehr hellgrüne Flocken aus. Eine nicht gewogene Menge dieser Flüssigkeit gab 0,018 Gr. Kupferoxyd und 0,069 Gr. Schwefelsäure, mithin einen grossen Ueberschuss an Schwefelsäure. Es ist hier das Verhältniss der Menge der Schwefelsäure und des Kupferoxyds allein berücksichtigt, weil Eiweiss in Ueberschuss zugesetzt war, und daher eine Bestimmung der Verhältnisse, in welcher die Säure und das Kupferoxyd sich mit den organischen Bestandtheilen hier verbinden.

nicht möglich war. Wir sehn aber, dass die Menge der Schwefelsäure hier viel zu gross ist, um allein mit dem Kupferoxyd verbunden zu seyn.

Aus diesen Versuchen folgt nun zunächst, dass der Niederschlag Schwefelsäure und Kupferoxyd und einen organischen Bestandtheil enthält. Es folgt ferner, dass neutrales schwefelsaures Kupferoxyd im Niederschlage enthalten ist, wenn das Kupfersalz im Ueberschuss angewendet wird, dass Schwefelsäure und Kupferoxyd in dem Verhältniss eines basischen Salzes den Niederschlag bilden helfen, wenn man Eiweiss im Ueberschuss zusetzt, und dass im letztern Falle die abfiltrirte Flüssigkeit neben organischen Bestandtheilen Kupferoxyd in geringer Menge und einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure im Verhältniss zum Metalloxyde enthält.

Bei der Untersuchung dieser Niederschläge verdient das Auswaschen eine genaue Berücksichtigung. In der voluminösen Substanz haftet die Flüssigkeit lange, und es ist ein anhaltendes Waschen mit destillirtem Wasser nothwendig, es kann aber nicht so lange fortgesetzt werden, bis das Auswaschwasser ganz rein abfliesst, weil der Niederschlag selbst sich zersetzt und in kleiner Menge sich auflöst. Durch zu langes Auswaschen wird die Verbindung, welche neutrales schwefelsaures Kupferoxyd enthält, so zersetzt, dass der Gehalt von Schwefelsäure verringert wird, indem verhältnissmässig viel Schwefelsäure, weniger Kupferoxyd und noch weniger organische Theile sich auflösen. Daher rührt auch ein geringer Ueberschuss von Kupferoxyd im Verhältniss zur Schwefelsäure in den beiden oben angeführten Analysen. Der Niederschlag wurde nicht zu lange ausgewaschen und sorgfältig zwischen Papier, welches öfters gewechselt wurde, getrocknet. Auf diese Weise kann nur ein geringer Irrthum statt finden, wie man schon daraus sieht, dass die Niederschläge keine Salze enthielten, welche in kleiner Menge zurückgeblieben seyn müssten, wenn das Auswaschen nicht lange genug fortgesetzt worden wäre.

Die Untersuchung auf Schwefelsäure und Kupferoxyd, und

insbesondere die Bestimmung der Menge derselben in diesen Niederschlägen, so wie in allen folgenden Verbindungen, erfordert zunächst eine sorgfältige Zerstörung der organischen Substanzen, weil diese, wie ich sogleich zeigen werde, die besten Reagentien auf Kupfer unbrauchbar machen. Das Verkohlen durch einfaches Glühen ist hier nicht zureichend, weil immer thierische Kohle zurückbleibt, welche nicht reine Kohle ist, sondern noch organische Bestandtheile enthält. Zur Zerstörung der organischen Substanzen wendet man am besten folgende zwei Methoden an. Man digerirt die Substanz mit rauchender Salpetersäure zu wiederholten Malen und verkohlt den Rückstand. Dieser wird alsdann mit sehr kleinen Mengen Salpeters, welchen man nach und nach hinzusetzt, verpufft. Darauf wird die Masse wieder in rauchender Salpetersäure aufgelöst, mit dieser digerirt, abgedampft, geglüht und verpufft. Dies wiederholt man so oft, bis alle organischen Substanzen vollständig zerstört sind. Dieser Methode habe ich mich bereits bei den Verbindungen des essigsauren Bleioxyds bedient. Die zweite Methode ist bequemer und besteht darin, dass man die Masse mit kohlensauren Natron mengt und dann verkohlt, und den Rückstand mit rauchender Salpetersäure (wodurch salpetersaures Natron gebildet wird) wie oben behandelt. Diese letztere Methode hat den Nachtheil, dass ein stärkeres Verpuffen durch die grössere Menge des gebildeten salpetersauren Natrons erfolgt, und, man thut wohl, immer nur kleine Mengen der Säure hinzuzusetzen. — Ist die organische Substanz vollständig zerstört, so kann man sich des gebräuchlichen Verfahrens für Analysen der Kupfersalze bedienen. Der trockne Rückstand wird in Wasser und Salpetersäure aufgelöst und mit salpetersaurer Baryterde gefällt. Auf diese Weise erhält man den Gehalt von Schwefelsäure. Der abfiltrirte Flüssigkeit wird alsdann Schwefelsäure in Ueberschuss zugesetzt, die unlösliche schwefelsaure Baryterde abfiltrirt und die abfiltrirte Flüssigkeit abgedampft, um die Salpetersäure zu entfernen. Der Rückstand enthält alsdann nur noch schwefelsaure Salze, und durch Zusatz von kaustischem Kali zu der heissen Auflösung

wird Kupferoxyd ausgeschieden. Auf diese Weise erhält man den Gehalt an Kupferoxyd. Sind aber die organischen Stoffe nicht vollständig zerstört, so wird nicht alles Kupferoxyd gefällt oder nicht rein ausgeschieden, und ein kleiner Rest organischer Substanzen reicht hin, ein unrichtiges Resultat zu geben. — Auf Salze untersucht man diese Verbindung am besten auf folgende Weise. Mit rauchender Salpetersäure zerstört man zunächst einen Theil der organischen Substanz, verkohlt dann den Rückstand, verpufft mit salpetersaurem Ammoniak und wiederholt das Digeriren mit Salpetersäure und das Verpuffen mit salpetersaurem Ammoniak so lange, bis alle organischen Substanzen vollständig zerstört sind. Aus der sauren Auflösung des Rückstandes fällt man alsdann durch Hydrothianammoniak das Kupfer als Schwefelkupfer, filtrirt dies ab und dampft die abfiltrirte Flüssigkeit ab, welche alkalische oder erdige Salze enthält, wenn Natron, Kalk u. s. w. in der untersuchten Verbindung enthalten sind.

Wir haben nun zunächst die Eigenschaften des Niederschlages und der abfiltrirten Flüssigkeit, die ungelöste und gelöste Verbindung des schwefelsauren Kupferoxyd in ihrem Verhalten gegen die gebräuchlichen Reagentien auf Kupferverbindungen zu untersuchen.

Die beiden oben angeführten Verbindungen, welche Schwefelsäure und Kupferoxyd in dem Verhältniss eines neutralen und basischen Salzes enthalten, zeigen ein gleiches Verhalten. In Wasser sind sie nicht löslich, dieses nimmt aber selbst nach langem Auswaschen noch Schwefelsäure und Kupferoxyd und seine organische Substanzen auf. In Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure lösen sie sich leicht auf, wenn man keinen Ueberschuss der Säure hinzusetzt, letzterer aber bewirkt eine weisse Trübung und einen weissen Niederschlag. Sie werden in Essigsäure mit grüner Farbe und auch in Oxalsäure aufgelöst, und die Auflösung bleibt auch klar beim Ueberschuss dieser Säuren. Ammoniak löst den Niederschlag mit schöner blauer Farbe, welche später braun wird, auf. Kaustisches Kali giebt eine vollkommen klare Auflösung von schöner violetter

Farbe. Diese beiden letzten Reagentien sind sehr scharf und man kann durch sie eine sehr kleine Menge dieser Verbindung in einer Flüssigkeit erkennen. Die violett gefärbte Auflösung entsteht, wenn man zu einer Auflösung des Eiweisses kaustisches Kali und nachher schwefelsaures Kupferoxyd hinzusetzt, indem zuerst Kupferoxydhydrat ausgeschieden nachher aber mit violetter Farbe aufgelöst wird. Man kann diese Verbindung auch direct darstellen, wenn man Eiweiss und Kupferoxydhydrat mischt und in kaustischem Kali auflöst, woraus folgt, dass sie durch diese drei Substanzen gebildet wird. In einer Auflösung des Blutlaugensalzes lösen sich die Niederschläge mit schöner braunrother Farbe auf; in der Auflösung des phosphorsauren Natrons bleibt ein hellgrüner Körper in geringer Menge ungelöst. Die Auflösung von Jodkalium löst die Niederschläge vollkommen auf. Aether und Alcohol lösen sie nicht auf, und in der Auflösung des Eiweisses und des schwefelsauren Kupferoxyds bleiben sie ebenfalls ungelöst.

Diese Niederschläge haben andere Eigenschaften, wenn sie getrocknet sind, selbst wenn man eine erhöhte Temperatur sorgfältig vermeidet. Sie sind alsdann dunkelgrün, brüchig, auf dem Bruche glänzend und durchsichtig. Der Niederschlag mit neutralem schwefelsaurem Kupferoxyd ist dunkler als der andere. Mit verdünnter Essigsäure hingestellt, bleibt eine durchsichtige gelatinöse Masse zurück, und die grüne Auflösung hinterlässt nach dem Abdampfen eine gelatinöse Substanz, welche Schwefelsäure, Kupferoxyd und eine organische Substanz enthält; Schwefelsäure löst den getrockneten Niederschlag langsam auf.

Die Eigenschaften dieser Niederschläge erkennt man ferner in der Auflösung durch Säuren. Einige Tropfen Essigsäure lösen eine bedeutende Menge derselben mit grüner Farbe auf. Kaustisches Ammoniak fällt hier zuerst einen hellblau-grünen Niederschlag, welcher im Ueberschuss von Ammoniak sich mit blauer Farbe auflöst. Kaustisches Kali bildet zuerst einen violetten Niederschlag, später durch Ueberschuss eine violette Auflösung. Phosphorsaures Natron giebt einen voluminösen hellgrünen

Niederschlag, in welchem Kupfer und organische Bestandtheile leicht nachzuweisen sind. Blutlaugensalz bildet einen rothbraunen Niederschlag, welcher beim Glühn verkohlt und mithin einen organischen Bestandtheil enthält; die Auflösung bleibt gelb gefärbt, so dass die Auflösung in Essigsäure sich verschieden verhält von dem Niederschlage selbst. Jodkalium bildet einen gelben voluminösen Niederschlag, welche ebenfalls beim Verkohlen Kohle giebt; es unterscheidet sich die Auflösung in Essigsäure also ebenfalls von dem Verhalten des Niederschlages selbst. Schwefelwasserstoff färbt die Auflösung hellbraun ohne einen Niederschlag zu geben, wenn sie verdünnt ist, dunkler und unter Bildung einiger brauner Flocken, wenn sie concentrirt ist. Bei längerem Stehn bleibt die braune Flüssigkeit klar. Es ist die gebildete Schwefelverbindung mithin in Wasser auflöslich. Hydrothionammoniak in kleiner Menge der Auflösung zugesetzt, giebt einen gelbbraunen Niederschlag, welcher sich im Ueberschusse des Fällungsmittels vollkommen mit brauner Farbe auflöst. Die klare braune Auflösung wird an der Luft sehr bald grün und trübe. Der hellbraune Niederschlag giebt beim Glühen Kohle. Es entsteht hier mithin eine Schwefelverbindung, welche eine organische Substanz enthält und in Hydrothianammoniak auflöslich ist. Salpetersaure Baryterde bringt eine schwache weisse Trübung hervor. Diese Auflösung des Niederschlages giebt nach Verdunstung des Wassers einen grünen Rückstand, welcher sich in Wasser nicht mehr vollkommen auflöst.

Die von dem hellblau-grünen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist vollkommen klar, von hellgrüner Farbe, reagirt neutral uud enthält, wie oben gezeigt ist, eine geringe Menge Kupferoxyd, viel Schwefelsäure und eine organische Substanz. Eiweiss verändert die Auflösung nicht sogleich sichtbar, nach längerem Stehen aber scheidet sich eine kleine Menge eines hellgrünen fast weissen Niederschlages aus. Essigsäure in jedem Verhältniss, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure in kleiner Menge machen die Flüssigkeit farblos, grössere Mengen der beiden letzten Säuren erzeugen weisse Niederschläge. Oxalsäure

erzeugt beim längern Stehen eine weisse Trübung und einen weissen Niederschlag. Kaustisches Ammoniak erzeugt eine blaue später braune Färbung und kaustisches Kali ebenfalls eine violette Färbung, indem sich weisse Flocken ausscheiden. Blutlaugensalz bringt eine schwache braunrothe Farbe der Auflösung hervor, welche später sich trübt und einen gelblichen Niederschlag bildet. Jodkalium erzeugt kaum eine Farbenveränderung, keinen Niederschlag; Hydrothianammoniak färbt die Auflösung dunkelgelb, und giebt bei längerm Stehen einen braunen Niederschlag; salpetersaurer Baryt giebt einen starken weissen Niederschlag. Durch Kochen entsteht Coargulation und Ausscheidung eines hellgrünen Körpers, wenn Eiweiss in Ueberschuss vorhanden ist. Nach Verdunstung des Wassers bleibt eine blassgrüne spröde Masse zurück, welche sich wesentlich von dem dunkelgrünen Niederschlage unterscheidet und in Wasser und in Essigsäure sich nicht mehr auflösst.

Diese Untersuchung über das Verhalten der obigen Kupferverbindungen gegen die gebräuchlichen Reagentien auf Kupfer zeigt also, dass sie sich ganz verschieden verhalten von den bisher bekannten Kupfersalzen, dass die organischen Substanzen hier eigenthümliche Verbindungen bilden, wenn durch Zusatz eines Reagens die erste Verbindung zersetzt wird. So entstehen Niederschläge, welche eine organische Substanz enthalten und nicht aus einem einfachen Kupfersalze oder einem Doppelsalze derselben allein bestehen. So entstehen lösliche Verbindungen durch Reagentien, welche in Auflösungen von andern Kupfersalzen unlösliche Niederschläge hervorbringen. Kaustisches Kali fällt nicht Kupferoxydhydrat, sondern bildet mit dem Kupferoxydhydrat und der organischen Substanz eine mit violetter Farbe in Wasser lösliche Verbindung, wie auf synthetischem Wege gezeigt ist. Hydrothionammoniak und Schwefelwasserstoff fällen nicht Schwefelkupfer, sondern bilden eine in Wasser oder in Hydrothionammoniak lösliche Schwefelverbindung. In ungefärbten Auflösungen können wir das Kupfer durch die angegebenen Färbungen der Flüssigkeiten im Niederschlage erkennen, aber

nicht rein fällen, und es ist daher nothwendig, um die Menge des Kupfers zu finden, dass die organischen Substanzen zerstört werden.

Es ist nun die Frage, welche Eigenschaft hat die organische Substanz, welche sich in verschiedenen Verhältnissen mit der Schwefelsäure und dem Kupferoxyd verbindet, und in Wasser lösliche und unlösliche Verbindungen bildet. Diese können nur genau ermittelt werden, wenn sie isolirt dargestellt ist. Dies ist mir auf keinem Wege gelungen. Den getrockneten Niederschlag mit Kupferoxyd zu verbrennen, und so die Menge des Sauerstoff's, Wasserstoff's, Kohlenstoff's und Stickstoff's zu finden, hielt ich nicht für entsprechend, da wir nicht einmal aus den vorhandenen Thatsachen entnehmen kann, ob die organische Substanz eine einfache oder zusammengesetzte Verbindung ist, und diese Untersuchung also nur zu Hypothesen, nicht zu reellen Thatsachen führen kann.

Man kann die organische Substanz zusammenstellen mit dem Ammoniak, in so fern sie sich gegen Säure als Base verhält, und zugleich wie jenes mit den Metallsalzen Verbindungen eingeht. Demnach wären diese Niederschläge dem Cuprum sulphuricum ammoniatum, dem Mercurius praecipitatus albus [1]), dem Argentum nitricum ammoniatum [2]) analog zusammengesetzt. Ueber die Natur dieser Verbindungen lässt sich aber mit Sicherheit auch nichts feststellen, so lange die Substanz nicht isolirt dargestellt ist. Vielleicht gelingt dies bei der Untersuchung anderer Metalle.

Einen wichtigen Anhaltspunct für fernere Untersuchungen über die Natur dieser Verbindungen giebt die Thatsache, dass wir die organischen Substanzen, Eiweissstoff, Speichelstoff, Käsestoff, Blutroth nie ganz rein vorfinden noch darstellen, sondern immer nur verbunden mit Salzen. Interessant ist hier, dass diese Salze in einem ganz ähnlichen Verhältnisse der Menge wie das schwefelsaure Kupferoxyd mit der organischen

[1]) [2]) Ueber die Verbindungen des Quecksilbers, von C. G. Mitscherlich, in Poggendorff's Annalen. 1827. pag. 410 etc.

Substanz aus dem Eiweiss u. s. w. vorkommen, und die verschiedenen Theile des thierischen Organismus in den Vegetabilien bilden. Es wird durch die Untersuchung der obigen Verbindungen mehr als wahrscheinlich, dass die thierischen Flüssigkeiten und festen Theile aus solchen Verbindungen bestehen. Wir kennen demnach die eigentliche thierische Substanz noch gar nicht, sondern nur ihre Verbindungen, welche wir Eiweiss, Käsestoff, Speichelstoff, Blutroth u. s. w. nennen.

Mit Sicherheit kann man die Zersetzung bei der Bildung dieser Niederschläge noch nicht angeben, weil die Salze im Eiweisse nicht hinreichend genau ermittelt sind. Man untersuchte es auf Salze, indem man das Eiweiss verkohlte, wodurch aber Milchsäure und andere organische Säuren zerstört wurden, und kohlensaure Verbindungen zurückliessen. Hatschett fand beim Einäschern 14,9 p. C. Rückstand, aus welchem er 2,21 p. C. kohlensaures Natron mit etwas phosphorsaurem Natron und wenig phosphorsaurem Kalk erhielt. Eine solche unvollständige Verbrennung giebt kein sicheres Resultat. Berzelius führt an, dass Eiweiss Natron und Kochsalz enthalte, und dass das Natron wahrscheinlich als Albuminat darin enthalten sei. Vergleichen wir aber die Zusammensetzung des Speichels, der Knochen u. s. w., so finden wir überall Salze, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass das Natron ebenfalls als milchsaures oder kohlensaures Natron oder mit andern organischen Säuren verbunden ist. Betrachten wir von diesem Gesichtspuncte aus die Bildung des Niederschlages, so haben wir im ersten Falle schwefelsaures Kupferoxyd im Ueberschusse und das Eiweiss, welches Salze enthält. Es verbindet sich hier schwefelsaures Kupferoxyd als neutrales Salz mit der organischen Substanz aus dem Eiweiss, und wird als unlöslicher Körper ausgeschieden. Die Salze des Eiweisses finden sich alsdann in der Auflösung. Diese Zersetzung erfolgt, weil das schwefelsaure Kupferoxyd eine grössere Verwandtschaft zu den organischen Bestandtheilen des Eiweisses hat als die Salze. — Setzt man dagegen nur so viel schwefelsaures Kupferoxyd zu der Eiweissauflösung, dass letztere im

Ueberschuss vorhanden ist, so entzieht das Natronsalz des Eiweisses dem schwefelsauren Kupferoxyde einen Theil der Säure und bildet schwefelsaures Natron, und das basisch schwefelsaure Kupferoxyd verbindet sich mit den organischen Bestandtheilen des Eiweisses. Im erstern Falle war das Kupfersalz im Ueberschuss vorhanden, und es konnte deshalb diese Verbindung mit neutralem schwefelsaurem Kupferoxyde entstehen, im zweiten Falle waren aber die Salze des Eiweisses im Ueberschuss vorhanden und zersetzten das Kupfersalz. Die Schwefelsäure wird dem Kupfersalze wahrscheinlich nicht ganz entzogen, weil das basisch-schwefelsaure Kupferoxyd eine grosse Verwandtschaft zu den organischen Bestandtheilen des Eiweisses hat. In der Auflösung ist die Kupferverbindung wahrscheinlich durch eine frei gewordene Säure des Eiweisssalzes aufgelösst. Auf diese Zersetzungen, welche ich nur als möglich, aber nicht erwiesen anführe, werde ich zurückkommen, wenn ich zu den Verbindungen und Wirkungen der Alkalien komme.

Es ist ferner die Frage, ob die organische Substanz in den gelösten und ungelössten Verbindungen dieselbe ist oder ob nicht das Eiweiss in zwei Substanzen zerfällt, von denen die eine die unlösliche, die andere aber zugleich mit dem schwefelsauren Natron eine lösliche Kupferverbindung bildet. Wenn es aber auch wahrscheinlich ist, dass die organische Substanz nicht dieselbe ist, und zwar um so mehr, als zur Fällung dieser Verbindungen das Eiweiss der Eier, welches Speichelstoff u. s. w. in geringer Menge enthält, angewandt ist, so kann man darüber doch jetzt noch nichts feststellen, so lange sie nicht isolirt dargestellt und untersucht ist.

Diese Versuche geben uns mehrere Thatsachen an die Hand, durch welche wir die psysiologische Wirkung dieses Arzneimittels nun gründlicher als bisher erkennen können. In dieser Beziehung müssen wir festhalten, dass eine kleine Menge des schwefelsauren Kupferoxyds mit viel Eiweiss gemischt eine auflösliche Verbiudung giebt, dass das schwefelsaure Kupferoxyd aber in grösserer Menge allmählig durch Eiweiss zersetzt in Wasser

fast unlöslich und daher unwirksam wird, dass aber freie Säuren Chlorwasserstoffsäure und Milchsäure eben so wie Ammoniak, Kali und Natron die in Wasser unlöslichen Verbindungen auflösen und wirksam machen können. Im Magen so wie an allen Stellen mit freier Säure kann die Verbindung mit Eiweiss daher allgemeine Wirkungen erzeugen. Ueberall ferner, wo alkalische Absonderungen statt finden, können diese Verbindungen in lösliche umgeändert und daher wirksam werden. Das Verhalten gegen Alkalien unterscheidet diese Verbindungen wesentlich von dem des essigsauren Bleioxyds. Es ist ferner für Untersuchungen über die physiologische Wirkung der Kupfersalze wichtig, dass das Kupfer in diesen Verbindungen nicht auf dem gewöhnlichen Wege nachgewiesen werden kann, und dass für die Auffindung des Kupfers im Blute u. s. w. die Zerstörung der organischen Substanz zuvor nothwendig ist.

In einer frühern Abhandlung über die Wirkungen des essigsauren Bleioxyds *) habe ich das Verhalten des Bleizuckers gegen Eiweiss u. s. w. angeführt. In diesen Niederschlägen konnte ich die Essigsäure nicht nachweisen, und war deshalb geneigt zu glauben, dass sie aus Bleioxyd und den organischen Substanzen beständen. Die Verbindungen aber, welche dieses Metallsalz bildet, sind denen des schwefelsauren Kupferoxyds analog, und man kann daher annehmen, dass sie ebenfalls Essigsäure enthalten, wenn diese auch darin nicht nachgewiesen ist. Aus Analogie ist es daher wahrscheinlich, dass die unlösliche Verbindung aus esssigsaurem Bleioxyde mit der organischen Substanz besteht, und dass die Auflösung ebenfalls ein Bleisalz und die Eiweisssalze enthält.

Schwefelsaures Kupferoxyd und Käsestoff.

Setzt man zu einer Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds allmälig Milch hinzu, so entsteht ein hellblaugrüner Nie

*) J. Müller's Archiv für Anatomie etc. 1836. pag. 298.

derschlag, und die abfiltrirte Flüssigkeit hat beim Ueberschuss der Milch eine hellgrüne Farbe.

Der gebildete hellblaugrüne Niederschlag ist im feuchten Zustande der unlöslichen Verbindung des schwefelsauren Kupferoxyds und Eiweissstoffs sehr ähnlich im äussern Ansehn, aber heller und grüner von Farbe, und verhält sich verschieden gegen Säuren u. s. w. Getrocknet ist dieser Niederschlag sehr hellgrün, spröde, undurchsichtig, nicht glänzend auf dem Bruche. Dieser Niederschlag enthält Schwefelsäure, Kupferoxyd und eine organische Substanz. 1,48 Grammes des getrockneten Niederschlages enthalten 0,017 Grammes Schwefelsäure und 0,053 Grammes Kupferoxyd. Die Menge des Sauerstoffs in der Säure verhält sich mithin zu der in dem Kupferoxyde wie 1 : 1 und bilden zusammen basisches schwefelsaures Kupferoxyd. Diese Verbindung, welche durch einen Ueberschuss der Milch gebildet wird, ist also ganz analog der Verbindung, welche das Eiweiss eingeht, und enthält 3,58 p. C. Kupferoxyd, also 4,7 p. C. basisch schwefelsaures Kupferoxyd.

Essigsäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure lösen diesen Niederschlag nicht vollkommen auf, sondern trennen ihn in einen weissen Rückstand und in eine ungefärbte Auflösung. Christison *) giebt an, dass Essigsäure das Kupferoxyd auflöse und den Käsestoff zurück lasse, indem er den Niederschlag als eine Verbindung des Käsestoffs mit Kupferoxyd ohne Säure betrachtet. Die Essigsäure entzieht allerdings einen grossen Theil des Kupferoxyds, es bleibt aber im weissen Rückstande auch noch eine nicht unbeträchtliche Menge zurück. Die Auflösung ist farblos und enthält ausser der Essigsäure eine reichliche Menge des Metalloxyds der Schwefelsäure und der organischen Substanz. Sie giebt mit kaustischem Kali keinen Niederschlag von Kupferoxydhydrat, sondern wird blau gefärbt, mit Schwefelwasserstoff einen braunen Niederschlag und eben so mit Hy-

*) Christison, treatise on poisons, pag. 347.

drothionammoniak, der sich im Ueberschuss des letzten Fällungsmittels wieder auflöst.

Kaustisches Kali löst den Niederschlag nicht auf, sondern färbt ihn zuerst violett, und bewirkt in grösserer Menge allmälig eine Auflösung von violetter Farbe, indem weissliche unlösliche Flocken zurückbleiben. Kaustisches Ammoniak färbt ihn schön blau ohne ihn aufzulösen. Die Auflösung von Jodkalium giebt einen grünlichen unlöslichen Rückstand, und die des Blutlaugensalzes eine rothbraune ungelöste Verbindung.

Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist, wenn Milch in Ueberschuss zugesetzt ist von grüner Farbe, reagirt neutral und giebt nach Verdunstung des Wassers eine hellgrüne Masse, welche viel Schwefelsäure, wenig Kupferoxyd und organische Substanzen enthält. Selbst ein Ueberschuss von Milch hinterlässt noch lösliche Verbindungen, welche Kupfer enthalten; die Menge desselben aber ist nicht gross. Diese Auflösung wird durch kaustisches Kali gelblich gefällt, und die Flüssigkeit ist alsdann violett; durch Ammoniak wird die Flüssigkeit blau und ein weisser Niederschlag scheidet sich aus; Schwefelwasserstoff färbt die Flüssigkeit braun; Blutlaugensalz giebt einen rothbraunen, phosphorsauren Natron einen weisslichen Niederschlag, und Jodkalium bewirkt keine Fällung und keine Färbung; salpetersaurer Baryt giebt einen starken weissen Niederschlag.

Aus diesen Beobachtungen folgt, dass das schwefelsaure Kupferoxyd mit der Milch eine in Wasser lösliche und eine unlösliche Verbindung eingeht, und dass die unlösliche Verbindung durch Säuren zersetzt und zum Theil aufgelöst wird, so dass diese Verbindungen nicht als unwirksam zu betrachten aber weniger geeignet sind, allgemeine Wirkungen zu erzeugen, als die, welche beim Eiweiss abgehandelt sind, weil diese theils für sich, theils durch Säuren aufgelöst werden. Es zeigen diese Versuche ferner, dass das Kupfer in diesen Substanzen nicht mit den gewöhnlichen Hülfsmitteln nachgewiesen werden kann, sondern zuvor die Zerstörung der organischen Substanzen erfordert.

Christison*) empfiehlt bei Vergiftungen die verdächtigen Substanzen mit Essigsäure auszuziehn und die saure Auflösung durch Schwefelwasserstoff zu fällen, den Niederschlag zu glühen und den Rückstand mit Salpetersäure aufzulösen, und dann mit den gewöhnlichen Reagentien auf Kupfer die Auflösung zu behandeln. Diese Methode, welche zur Zeit die beste ist, hat den Nachtheil, dass die Essigsäure nicht alle Kupferverbindungen vollständig auflöst, und dass durch Schwefelwasserstoff nicht aus allen sauren Auflösungen Schwefelkupfer gefällt wird, wie beim Eiweiss gezeigt ist. In allen Fällen daher, welche Genauigkeit erfordern, und bei kleinen Mengen des Kupfersalzes mit vielen thierischen Stoffen ist die obige Methode allein anwendbar und ausreichend; für Ermittelung des Kupfers dagegen bei acuten Kupfervergiftungen ist Christison's Methode ausreichend, kürzer und daher vorzuziehn, weil hier die Menge des Kupfersalzes sehr gross ist.

Schwefelsaures Kupferoxyd und Blutroth.

Die Auflösung des Blutroths verhält sich gegen schwefelsaures Kupferoxyd ganz ähnlich dem Eiweiss. Ein Tropfen einer verdünnten Auflösung des Metallsalzes bringt in der rothen Auflösung des Blutroths einen Niederschlag hervor, welcher beim Umschütteln wieder verschwindet. Eine grössere Menge giebt einen braunen Niederschlag, und ein Ueberschuss des Metallsalzes giebt einen in Wasser unlöslichen braungrünlichen Niederschlag, welcher sich in Säuren auflöst. Setzt man zu der blauen Auflösung des Metallsalzes einen Tropfen der Blutrothauflösung, so wird jene grün gefärbt und bleibt klar.

Die wässerige Auflösung des Blutroths durch einen Ueberschuss der Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds gefällt, giebt einen voluminösen braungrünlichen Niederschlag, welcher getrocknet von schwarzer Farbe ist, und eine grüne Auflösung.

Dieser Niederschlag enthält Schwefelsäure, Eisenoxyd, Kupfer-

*) Christison, treatise on poisons, pag. 343.

oxyd und organische Bestandtheile. Die genaue Bestimmung des Gehalts an Schwefelsäure u. s. w. hat hier grosse Schwierigkeiten, weil das Auswaschen nicht hinreichend lange fortgesetzt werden kann, indem sich der Niederschlag zum Theil in eine in Wasser lösliche Verbindung zersetzt. 2,18 Grammes dieses Niederschlages geben 0,058 Gramm. Schwefelsäure, 0,055 Gramm. Kupferoxyd und 0,006 Gramm. Eisenoxyd. Der Niederschlag nämlich, welchen man durch kaustisches Kali nach Zerstörung der organischen Substanzen u. s. w. erhält, ist nicht reines Kupferoxyd, sondern giebt in Säure aufgelöst durch Ammoniak eine blaue Auflösung und einige rothbraune Flocken, Eisenoxyd.

Setzt man zu der vom braungrünlichen Niederschlage abfiltrirten grünen Flüssigkeit einen Ueberschuss des Blutroths, so erhält man einen braunen Niederschlag, welcher beim Trocknen schwarzbraun wird. 1,022 Gramm. dieses Niederschlages geben 0,009 Gramm. Schwefelsäure, 0,009 Gramm. Eisenoxyd und 0,005 Gramm. Kupferoxyd.

Diese Thatsachen geben keinen sichern Aufschluss über die Zusammensetzung dieser Verbindungen. In dem ersten Niederschlage, zu dessen Bildung ein Ueberschuss des schwefelsauren Kupferoxyds angewendet wurde, ist die Menge der Säure so gross, dass sie mit dem Kupferoxyd ein neutrales Salz bilden würde. Der Niederschlag ferner enthält viel weniger Eisen als das Blutroth (statt 0,011 Gramm. nur 0,004 Gramm. metallisches Eisen), so dass durch Zusatz des Kupfersalzes der grösste Theil des Eisens aus seiner frühern Verbindung ausgeschieden worden ist. Dagegen enthält der zweite Niederschlag mehr Eisen als das Blutroth, und weniger Schwefelsäure als zur Sättigung beider Metalloxyde hinreicht. Wahrscheinlich ist daher eine der Säuren, welche in den Salzen des Blutroths enthalten ist, mit dem Metalloxyd verbunden. Die Zusammensetzung dieser Niederschläge ist schwierig zu erklären, weil sie Gemenge zu seyn scheinen, und ich werde beim Verhalten der Eisensalze gegen Eiweiss und Blutroth und bei der Untersuchung des Blutroths auf diese Verbindungen zurükkommen. Ich mache nur noch

darauf aufmerksam, dass es nach diesen Versuchen sehr wahrscheinlich ist, dass das Blutroth eine Verbindung eines Eisenoxydsalzes mit den organischen Bestandtheilen des Eiweisses ist.

Essigsäure, Oxalsäure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure in kleiner Menge lösen den Niederschlag mit brauner Farbe auf, ein Ueberschuss der beiden letzten Säuren giebt keine klare Auflösung. Kaustisches Kali und Ammoniak lösen den Niederschlag mit brauner Farbe. In einer Auflösung des Blutlaugensalzes erfolgt keine Auflösung des Niederschlages, eine braunrothe Substanz bleibt zurück, und wenn man den Niederschlag in Essigsäure auflöst, so wird durch Blutlaugensalz eine braunrothe Verbindung ausgeschieden. Die Auflösung des phosphorsauren Natrons löst den Niederschlag nicht auf, die Auflösung desselben aber in Essigsäure giebt mit diesem Salze keinen Niederschlag, sondern eine gelbliche Flüssigkeit. Die Auflösung von Jodkalium löst den Niederschlag nicht auf, und die Auflösung desselben in Essigsäure wird durch Jodkalium gelbroth gefällt. Die Auflösung des Niederschlages in Essigsäure wird durch Hydrothionammoniak gelb gefällt, durch Schwefelwasserstoff brauner als früher gefärbt ohne Fällung.

Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist braun, wenn Blutroth zuvor so lange hinzugesetzt wird, als noch ein Niederschlag entsteht. Diese braune Auflösung reagirt neutral, enthält viel Schwefelsäure, und ausserdem Kupferoxyd, Eisen, Alkalien, Erden und organische Bestandtheile. Kaustisches Kali verändert die Flüssigkeit nicht; Ammoniak bewirkt einen grünlichen Niederschlag; Blutlaugensalz färbt die Flüssigkeit braunroth, phosphorsaures Natron giebt einen geringen weisslichen Niederschlag, und Jodkalium ebenfalls aber stärker; Schwefelsäure und Essigsäure bewirken keine sichtbare Veränderung, Oxalsäure aber einen weisslichen Niederschlag; Schwefelwasserstoff erzeugt eine braune Färbung aber keinen Niederschlag; salpetersaurer Baryt erzeugt einen starken weissen Niederschlag.

Aus diesen Versuchen folgt, dass Blutroth und schwefelsaures Kupferoxyd verschiedene Niederschläge bilden, dass beim

Ueberschuss von schwefelsaurem Kupferoxyd eine unlösliche Verbindung entsteht, welche Schwefelsäure und Kupferoxyd in dem Verhältnisse eines neutralen Salzes enthält, und dass sich beim Ueberschuss des Blutroths in der abfiltrirten Flüssigkeit eine grosse Menge Schwefelsäure findet. Diese Versuche zeigen ferner, dass diese ungelöste Verbindung durch mehrere Säuren und Alkalien aufgelöst wird, und dass das Kupfer in diesem Niederschlage so wie in der Auflösung nicht mit den gewöhnlichen Hülfsmitteln, sondern erst nach Zerstörung der organischen Substanz nachgewiesen werden kann.

Schwefelsaures Kupferoxyd und Speichelstoff.

Setzt man zu der Auflösung des Speichelstoffes in Wasser eine Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds, so entsteht ein grüner Niederschlag.

Der Niederschlag ist in Essigsäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure mit sehr hellgrüner Farbe auflöslich. Oxalsäure zersetzt den Niederschlag, und bildet einen starken grünlichweissen Niederschlag.

Die Auflösung des Niederschlages in Essigsäure wird durch kaustisches Kali violett, indem sich weisse Flocken ausscheiden, und durch Ammoniak blau. Blutlaugensalz bildet einen braunrothen Niederschlag, phosphorsaures Natron eine geringe hellgrüne Fällung, und Jodkalium eine gelbe Auflösung mit einem geringen gelben Niederschlage. Schwefelwasserstoff giebt eine braune Färbung, die nach längerm Stehen nur sehr wenig sich färbt und einen geringen Niederschlag bildet. Hydrothionammoniak giebt eine braune Farbe, welche allmählig grün wird und alsdann einen braunen Niederschlag allmählig absetzt. Salpetersaurer Baryt giebt keinen Niederschlag.

Die abfiltrirte Flüssigkeit ist neutral und von grüner Farbe. Kaustisches Kali, kaustisches Ammoniak, Blutlaugensalz, phosphorsaures Natron und Jodkalium, Schwefelwasserstoff und Hydrothionammoniak verhalten sich hier ebenso wie gegen die Auflösung des Niederschlages in Essigsäure. Oxalsäure färbt die

Flüssigkeit nicht. Salpetersaurer Baryt giebt einen starken weissen Niederschlag.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass Speichelstoff und schwefelsaures Kupferoxyd zwei Verbindungen hier eingehen, von denen die eine löslich, die andre unlöslich ist. Beide enthalten Kupferoxyd. Da die unlösliche Verbindung sich in Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure löst, so kann das schwefelsaure Kupferoxyd überall wo Speichelstoff und diese Säuren sich vorfinden, allgemeine Wirkungen hervorbringen, z. B. im Magen, wirkt aber auch ohne diese, da ein Theil an und für sich schon löslich ist. Zur Auffindung des Kupfers und insbesondere zur Bestimmung der Menge desselben ist hier wie in den obigen Verbindungen zuerst nothwendig, die organischen Bestandtheile zu zerstören, da die gewöhnlichen Reagentien auf Kupfer sich hier ganz anders verhalten, wie gegen einfache Verbindungen des Kupferoxyds mit Säuren.

Schwefelsaures Kupferoxyd und Osmazom.

Das Osmazom wurde aus dem Rindfleische durch Kochen, Eindampfen und Behandlung mit absolutem Alcohol erhalten. Die wässerige Auflösung bildet mit der Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds eine hellgrüne Flüssigkeit ohne Trübung und Niederschlag. Bei längerem Stehen scheidet sich allmählig ein graubrauner Niederschlag in geringer Menge aus, welcher sich in Chlorwasserstoffsäure u. s. w. auflöst.

Diese hellgrüne Flüssigkeit wird durch kaustisches Kali violett gefärbt, unter Ausscheidung einiger braunlichweisser Flocken allmählig braun, und durch kaustisches Ammoniak heller von Farbe unter Ausscheidung eines weisslichen flockigen Niederschlages. Die Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure färben die Auflösung hellgelb, die Essigsäure grünlichgelb, und die Oxalsäure verändert die Farbe nicht. Hydrothionammoniak bewirkt eine braunrothe klare Auflösung, welche allmählig grün wird, Schwefelwasserstoff giebt dagegen eine gelbliche Auflösung und einen braunrothen Niederschlag, welcher Kupfer und orga-

nische Bestandtheile enthält. Blutlaugensalz giebt einen voluminösen rothbraunen Niederschlag, Jodkalium färbt bloss die Auflösung dunkler grün und phosphorsaures Natron blassgrün.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass die Verbindungen, welche Osmazom und schwefelsaures Kupferoxyd bilden, in Wasser auflöslich sind, und dass diese Verbindungen sich gegen die gebräuchlichen Reagentien auf Kupfer eigenthümlich verhalten und sich sowohl von den Kupfersalzen als auch von den Verbindungen mit Eiweissstoff u. s. w. in dieser Beziehung unterscheiden. Das Kupfer kann in dieser Mischung nur nach Zerstörung der organischen Substanzen nachgewiesen werden.

Im Magen also und überall, wo Osmazom sich findet, geht das schwefelsaure Kupferoxyd mit demselben lösliche Verbindungen ein und kann auch ohne freie Säuren allgemeine Wirkungen hervorbringen. Es unterscheidet sich dies Salz mithin von dem essigsauren Bleioxyde.

Schwefelsaures Kupferoxyd und Verdauungsstoff.

Die künstliche sogenannte Verdauungsflüssigkeit durch Digeriren der Schleimhaut des Kälbermagens mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser erhalten, giebt mit der Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds keinen Niederschlag, sondern eine grüne Flüssigkeit.

Diese Flüssigkeit wird durch kaustisches Kali rosenroth gefärbt, unter Ausscheidung von einigen weissen Flocken, durch kaustisches Ammoniak blau und allmählig violett, indem ebenfalls weisse Flocken sich ausscheiden. Blutlaugensalz giebt einen voluminösen Niederschlag von brauner Farbe, Jodkalium ebenfalls von gelbrother Farbe, phosphorsaures Natron eine hellblaue Färbung mit geringer Trübung, welche erst spät einen hellblauen Niederschlag bildet. Schwefelwasserstoff färbt die Flüssigkeit braun ohne Niederschlag, Hydrothionammoniak dagegen bewirkt einen braunen Niederschlag, welcher Kupfer und zugleich organische Substanzen enthält.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass das schwefelsaure

Kupferoxyd mit der Verdauungsflüssigkeit lösliche Verbindungen eingeht und dass diese, wenn sie im Magen gebildet werden, allgemeine Wirkungen hervorrufen können. Es folgt aus diesen Versuchen ferner, dass das Kupfer in dieser Mischung nicht wie in dem Kupfersalze durch die gebräuchlichen Reagentien erkannt werden kann, und dass es immer nur in Verbindung mit organischen Bestandtheilen gefällt wird. Das Kupfer kann man daher nur nach Zerstörung der organischen Substanzen mit Sicherheit erkennen, ausscheiden und der Menge nach bestimmen.

Schwefelsaures Kupferoxyd und Leim.

Der reine Leim aus der Hausenblase, dem Fleische, dem Tischlerleim u. s. w. verhält sich ganz gleich. Durch absoluten Alcohol rein dargestellt und in Wasser aufgelöst giebt dieser Leim mit dem schwefelsauren Kupferoxyd in Wasser lösliche Verbindungen von grüner Farbe, ohne dass sich ein Niederschlag oder eine Trübung bei der Mischung bildet.

Die Auflösung wird durch kaustisches Kali violett, durch kaustisches Ammoniak blau, durch Schwefelwasserstoffgas und Hydrothionammoniak braun und allmählig grün gefärbt, nicht gefällt, durch Blutlaugensalz rothbraun gefällt, durch Jodkalium braungelb niedergeschlagen, und durch phosphorsaures Natron nicht gefällt.

Der Leim aus den permanenten Knorpeln, Chondrin *), zeigt einige Verschiedenheiten. Durch 24stündiges Kochen mit Wasser aus den Rippenknorpeln des Menschen dargestellt, und durch absoluten Alcohol aus der wässerigen Auflösung ausgeschieden, bildet er eine weisse zähe Masse, welche frisch gefällt sich in kaltem Wasser auflöst, eben so wie der gewöhnliche Leim, wenn dieser auf dieselbe Weise und frisch bereitet ist. An der Luft

*) Ueber die Structur und die chemischen Eigenschaften der thierischen Bestandtheile der Knorpel und Knochen, von J. Müller in Poggendorff's Annalen der Chemie u. Ph. 1836. No. 6.

getrocknet wird das Chondrin gelbbraun, quillt in kaltem Wasser auf, löst sich darin auf, aber viel schwerer als vorher, und löst sich leicht in heissem Wasser. Der gewöhnliche getrocknete Leim ist zwar ebenfalls in kaltem Wasser aber viel weniger löslich. Dieser Leim verhält sich gegen Essigsäure, essigsaures Bleioxyd, Eisenchlorid u. s. w. ganz so wie es von Müller angegeben ist.

Setzt man zu der wässerigen Auflösung des Chondrin's sehr wenig schwefelsaures Kupferoxyd, so entsteht ein Niederschlag, welcher sich beim Umschütteln wieder auflöst. Setzt man mehr schwefelsaures Kupferoxyd hinzu, so entsteht ein Niederschlag, der sich beim Umschütteln nicht auflöst, durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure verschwindet, aber nicht durch Essigsäure aufgelöst wird. Setzt man sehr wenig Chondrinauflösung zu einer Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds, so verschwindet der zuerst entstandene Niederschlag beim Umschütteln.

Die Menge dieses Niederschlages ist sehr geringe, von grüner Farbe, löst sich in Essigsäure nicht, wohl aber in Chlorwasserstoffsäure, wenn man diese in grosser Menge hinzusetzt. Die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure wird durch kaustisches Kali violett, durch kaustisches Ammoniak blau, durch Jodkalium dunkelgelb, durch Hydrothionammoniak braun und nachher grün gefärbt, aber ohne eine Trübung und ohne einen Niederschlag zu bilden, wenn die Auflösung verdünnt ist.

Die abfiltrirte verdünnte Flüssigkeit ist grünlich von Farbe, wird durch kaustisches Kali violett, durch Ammoniak blau, durch Blutlaugensalz braun, durch Jodkalium hellgelb, durch Schwefelwasserstoff und Hydrothionammoniak braun gefärbt ohne sich zu trüben oder einen Niederschlag zu bilden. Essigsäure dagegen bewirkt einen weissen Niederschlag.

Da diese beiden Leimarten wahrscheinlich gar nicht im Magen vorkommen, sondern erst durch Kochen aus den Leim gebenden Geweben gebildet werden, so haben obige Thatsachen

für die Wirkungen des schwefelsauren Kupferoxyds auf den thierischen Organismus nur Werth, insofern diese Leimarten als Nahrungsmittel im Magen vorkommen.

Schwefelsaures Kupferoxyd und Faserstoff.

Die Versuche über das Verhalten des Faserstoffes haben zu keinen entscheidenden Resultaten geführt.

Der Faserstoff durch Schlagen des Blutes erhalten, und durch Waschen mit destillirtem Wasser rein dargestellt, wurde in eine Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds gelegt. Es entstand dadurch eine bläulich-grüne Färbung desselben. Durch anhaltendes Waschen mit destillirtem Wasser wurde der Faserstoff wieder fast ganz weiss, blieb nur etwas grünlich. Er verhält sich ganz wie Faserstoff, und durch Reagentien war keine Spur im Kupfer zu finden. Durch kaustisches Kali entsteht keine violette, sondern eine schwach-braune Flüssigkeit, und mit Essigsäure im Ueberschusse versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt, entsteht kaum eine bemerkbare braune Färbung. Es verbindet sich demnach der Faserstoff im geronnenen Zustande wahrscheinlich nicht mit dem schwefelsauren Kupferoxyde.

Löst man dagegen den Faserstoff in kaustischem Kali auf, und setzt zu der Auflösung schwefelsaures Kupferoxyd, so scheidet sich zuerst Kupferoxydhydrat aus und es erfolgt sehr bald eine dunkelviolette Auflösung ohne allen Niederschlag. Auf diese Weise geht also das schwefelsaure Kupferoxyd eine Verbindung mit dem Faserstoff ein, auf ganz ähnliche Weise wie Eiweiss und kaustisches Kali das Kupferoxydhydrat mit violetter Farbe auflösen. Hier ist es aber nicht erwiesen, dass der Faserstoff durch die Behandlung mit kaustischem Kali keine Veränderung erlitten hat.

Schwefelsaures Kupferoxyd und Schleim.

Das Verhalten des Schleims gegen schwefelsaures Kupferoxyd zu ermitteln, wurden folgende Versuche angestellt.

Der Schleim der Nase wurde mit destillirtem Wasser sorgfältig ausgewaschen, und dann in eine verdünnte Auflösung des

schwefelsauren Kupferoxyds geschüttet. Es erfolgte hier keine sichtbare Veränderung als nur eine sehr hellblaue Färbung, welche entweder von einer chemischen Verbindung des schwefelsauren Kupferoxyds oder vom Einsaugen desselben herrühren konnte. Der so behandelte Schleim wurde filtrirt und mit destillirtem Wasser ausgewaschen. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthielt eine nicht unbeträchtliche Menge einer organischen Substanz, so dass ein Theil des Schleims durch Einwirkung des schwefelsauren Kupferoxyds eine lösliche Verbindung, welche Kupfer chemisch gebunden enthielt, eingegangen war. Der sorgfältig ausgewaschene Schleim war fast weiss von Farbe und gab beim Verkohlen einen Rückstand, welcher Kupfer enthielt. Den Gehalt an Kupfer erkennt man hierin sehr leicht auf die oben angeführte Weise durch kaustisches Kali welche eine vollkommene schwach violett gefärbte Auflösung giebt. Essigsäure löst dagegen diese Verbindung nicht auf, sondern vermehrt die Undurchsichtigkeit. Schwefelsäure und Salzsäure bilden eine opalisirende Auflösung, aus welcher sich allmählig ein weisser Körper absetzt.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass der Schleim mit einer Auflösung des schwefelsauren Kupferoxyds gemischt, zwei Verbindungen eingeht, von denen die eine sich in Wasser löst, und die andere in Wasser ungelöst bleibt, und dass diese unlösliche Verbindung sich in Essigsäure nicht auflöst, und mit Salzsäure eine opalisirende Flüssigkeit, keine vollkommne Auflösung, giebt.

Im Magen, Darmkanal überhaupt u. s. w. bleibt also das schwefelsaure Kupferoxyd zum Theil in einer ungelösten Verbindung, und kann als solche nicht resorbirt werden.

(Fortsetzung folgt.)